

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-037631

(43)Date of publication of application : 06.02.2002

(51)Int.Cl.

C01G 53/00

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-256445

(71)Applicant : KEE:KK

(22)Date of filing : 25.07.2000

(72)Inventor : KURIBAYASHI ISAO

(54) MODIFIED LITHIUM NICKELATE AND METHOD OF PREPARING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide modified lithium nickelate which achieves a large capacity and long service life by improving overcharging resistance and cell capacity as a lithium secondary cell and also to establish a method of preparing it.

SOLUTION: This modified lithium nickelate is represented by the general formula:

$\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Al}_c\text{Co}_d\text{Ni}_{(1-b-c-d)}\text{O}_2$ (Wherein, $1 \leq a \leq 1.02$, $0.15 \leq b \leq 0.225$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0.01 \leq d \leq 0.75$). In the method of preparing the modified lithium nickelate, a nickel compound (A), a manganese salt of an organic acid (B), an aluminum compound (C), a cobaltic compound (D) are mixed and heat-treated and then the mixture is crushed and mixed with a lithium compound (E) and is heat-treated in atmosphere of oxygen and thereafter is cooled and crushed. Further, the produced mixture is heat-treated at $700-900^\circ \text{C}$ in the atmosphere of oxygen and is subsequently heat-treated at $850-900^\circ \text{C}$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-37631

(P2002-37631A)

(43) 公開日 平成14年2月6日(2002.2.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	A 4 G 0 4 8
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
10/40		10/40	Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 書面 (全 8 頁)			
(21) 出願番号	特願2000-256445(P2000-256445)	(71) 出願人	599019719 有限会社ケー・イー・イー 神奈川県横須賀市ハイランド2丁目24-18
(22) 出願日	平成12年7月25日(2000.7.25)	(72) 発明者	栗林 功 神奈川県横須賀市ハイランド2丁目24番地 18
		Fターム(参考)	4G048 AA04 AB01 AC06 AD03 AE05 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ12 AK03 AL06 AL07 AL08 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07 CJ02 CJ08 HJ02 HJ14 5H050 BA17 CA08 EA09 EA22 EA23 GA02 GA10 GA27 HA02 HA14

(54) 【発明の名称】 変性ニッケル酸リチウム及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 リチウムイオン二次電池用正極活物質として、耐過充電性を改良し、高容量化、長寿命化を図れる新規な変性ニッケルリチウムを提供する。

【解決手段】 一般式 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Al}_c\text{Co}_d\text{Ni}_{(1-b-c-d)}\text{O}_2$ (但し、 $1 \leq a \leq 1.02$, $0.15 \leq b \leq 0.225$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0.01 \leq d \leq 0.75$ である) である変性ニッケル酸リチウムであり、ニッケル化合物 (A) と有機酸マンガン塩 (B) とアルミニウム化合物 (C) とコバルト化合物 (D) を混合し、加熱処理した後、粉碎し、これにリチウム化合物 (E) とを混合し、酸素雰囲気下に加熱処理した後、冷却、粉碎する。これを更に酸素雰囲気下に $700 \sim 900^\circ\text{C}$ で加熱処理した後、続けて酸素雰囲気下に $850 \sim 900^\circ\text{C}$ で加熱処理する製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 $Li_aMnbAlcCoddNi$

($1-b-c-d$) O_2 (但し、 a 、 b 、 c 、 d は、それぞれ $1.00 \leq a \leq 1.02$ 、 $0.15 \leq b \leq 0.225$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0.01 \leq d \leq 0.075$ の数を表す。)であることを特徴とする変性ニッケル酸リチウム。

【請求項2】酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケルから選ばれた少なくとも一種のニッケル化合物

(A)と酢酸マンガ、蓚酸マンガ、クエン酸マンガ、蟻酸マンガから選ばれた少なくとも一種の有機酸マンガ塩 (B)と酢酸アルミニウム、蟻酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウムから選ばれた少なくとも一種のアルミニウム化合物 (C)と酢酸コバルト、クエン酸コバルト、蓚酸コバルト、蟻酸コバルト、水酸化コバルト、炭酸コバルト、四酸化三コバルトから選ばれた少なくとも一種のコバルト化合物 (D)を混合し、酸素雰囲気下に $300^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲であらかじめ加熱処理した後、粉碎し、これに、水酸化リチウム、酢酸リチウム、クエン酸リチウム、炭酸リチウムから選ばれた少なくとも一種のリチウム化合物

(E)とをリチウム/(ニッケル+マンガ+アルミニウム+コバルト)のモル比が $1.00 \sim 1.02$ の範囲に混合し、酸素雰囲気下に $450^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ の温度範囲であらかじめ加熱処理した後、冷却し、粉碎する。これを更に酸素雰囲気下に $700^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱処理した後、続けて酸素雰囲気下に $850^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱処理することを特徴とする請求項1に記載の変性ニッケル酸リチウムの製造方法。

【請求項3】酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケルから選ばれた少なくとも一種のニッケル化合物

(A)と酢酸マンガ、蓚酸マンガ、クエン酸マンガ、蟻酸マンガから選ばれた少なくとも一種の有機酸マンガ塩 (B)と酢酸アルミニウム、蟻酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウムから選ばれた少なくとも一種のアルミニウム化合物 (C)と酢酸コバルト、クエン酸コバルト、蓚酸コバルト、蟻酸コバルト、水酸化コバルト、炭酸コバルト、四酸化三コバルトから選ばれた少なくとも一種のコバルト化合物 (D)、水酸化リチウム、酢酸リチウム、クエン酸リチウム、炭酸リチウムから選ばれた少なくとも一種のリチウム化合物 (E)とをリチウム/(ニッケル+マンガ+アルミニウム+コバルト)のモル比が $1.00 \sim 1.02$ の範囲に混合し、酸素雰囲気下に $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱処理した後、冷却し、粉碎する。これを酸素雰囲気下に $700^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の温度範囲で時間加熱処理した後、続けて酸素雰囲気下に $850^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱処理することを特徴とする請求項1に記載の変性ニッケル酸リチウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】〔産業上の利用範囲〕本発明は、リチウムイオン二次電池用の変性ニッケル酸リチウム及びその製造方法に関する。

【0002】〔発明の属する技術分野〕近年、正極にコバルト酸リチウムを活性物質として用いるリチウムイオン二次電池は、種々の電子機器の電源として使用されている。電子機器の小型化、軽量化を図る上で、これらの電子機器の電源としてきわめて有用である。更なる電池としての安全性向上、高容量化、長寿命化が要望されている。本発明は、変性ニッケル酸リチウム及びその製造方法に関するものである。

【0003】〔従来の技術〕コバルト酸リチウム ($LiCoO_2$) は、リチウムイオン二次電池の正極活性物質として広く使用されているが、炭素質材料を活性物質とする負極との組み合わせのリチウムイオン二次電池として 4.2V 以上の充電電圧で、充放電を繰り返すと容量が著しく低下したり、電解液の分解を伴い電池内ガス圧力が高まり、液漏れ、あるいは、安全弁の開裂を招くため、この過充電に対して弱点を補う為に、高価な厳重な電圧制御電子回路が必要であり、電子機器電源として割高となる難があった。またニッケルは、金属として資源がより豊富でありコバルトに比してより安価であり、しかも高容量化を図れることから正極をニッケル酸リチウムに代替する提案がなされているが、正極としての熱安定性が不十分であり、またコバルト酸リチウムと対等の充電電圧 4.20V までにすると充放電を繰り返すとサイクル寿命が著しく低下することが判明し実用に供することが出来ていない。また、 $LiNi_{0.7}Co_{0.2}Mn_{0.1}O_2$ 、 $LiNi_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.1}O_2$ 等の $Ni-Co-Mn$ が提案されているが、コバルトの比率も高く、経済性の観点から不十分であり、熱安定性でもコバルト酸リチウム並に到達できていない。 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.1}O_2$ 等は、コバルトの比率がやや低減され、高放電容量を得ることが出来るものの、熱安定性ではコバルト酸リチウムには及ばない。また 4.3V までの充放電を繰り返すとサイクル寿命が低下し、実用的ではない。

【0004】〔発明が解決しようとする課題〕本発明は、従来のかかるニッケル酸リチウムの欠点であるリチウムイオン二次電池として、 4.2V 以上での耐過充電性を改良し、かつ電池容量の向上を可能にすることにより、耐過充電性の改良による安全性向上、高容量化、長寿命化を図れる変性ニッケル酸リチウムを提供することとその製造方法を確立することにある。

【0005】〔課題を解決するための手段〕本発明者らは、上記課題について種々検討した結果、低温熱分解性の有機酸マンガ塩を用いて変性ニッケル酸リチウム中にニッケル原子の $15\text{mol}\%$ 以上 $22.5\text{mol}\%$ 以下を置換し、コバルト化合物を用いてニッケル原子の $1\text{mol}\%$

%以上7.5モル%以下を置換し、アルミニウム化合物を加える場合、ニッケル原子の5モル%以下を置換することにより従来のニッケル酸リチウムの欠点であるリチウムイオン二次電池として4.2V以上の耐過充電性を改良し、かつ電池容量の向上を可能にする。耐過充電性の改良による安全性向上、高容量化、長寿命化を図れる変性ニッケル酸リチウムとその製造方法を見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】〔発明の実施の形態〕以下、本発明を具体的に説明する。すなわち、本発明は：一般式 $Li_a Mn_b Al_c Co_d Ni_{(1-b-c-d)} O_2$ (但し、
a、b、c、dは、それぞれ $1.00 \leq a \leq 1.02$ 、
 $0.15 \leq b \leq 0.225$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0.01 \leq d \leq 0.075$ の数を表す。) であることを特徴とする変性ニッケル酸リチウムであり、(1) 酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケルから選ばれた少なくとも一種のニッケル化合物(A)と酢酸マンガ、
10 酢酸マンガ、クエン酸マンガ、蟻酸マンガから選ばれた少なくとも一種の有機酸マンガ塩(B)と酢酸アルミニウム、蟻酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウムから選ばれた少なくとも一種のアルミニウム化合物(C)と酢酸コバルト、クエン酸コバルト、
20 酢酸コバルト、蟻酸コバルト、水酸化コバルト、炭酸コバルト、四酸化三コバルトから選ばれた少なくとも一種のコバルト化合物(D)を混合し、酸素雰囲気下に300℃～600℃の温度範囲であらかじめ加熱処理した後、粉碎し、これに、水酸化リチウム、酢酸リチウム、
クエン酸リチウム、炭酸リチウムから選ばれた少なくとも一種のリチウム化合物(E)とをリチウム/(ニッケル+マンガ+アルミニウム+コバルト)のモル比が
30 1.00～1.02の範囲に混合し、酸素雰囲気下に450℃～650℃の温度範囲であらかじめ加熱処理した後、冷却し、粉碎する。これを更に酸素雰囲気下に700℃～800℃の温度範囲で5～10時間加熱処理した後、続けて酸素雰囲気下に850℃～900℃の温度範囲で10～20時間加熱処理することを特徴とする変性ニッケル酸リチウムの製造方法、或いは(2) 酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケルから選ばれた少なくとも一種のニッケル化合物(A)と酢酸マンガ、
40 酢酸マンガ、クエン酸マンガ、蟻酸マンガから選ばれた少なくとも一種の有機酸マンガ塩(B)と酢酸アルミニウム、蟻酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウムから選ばれた少なくとも一種のアルミニウム化合物(C)と酢酸コバルト、クエン酸コバルト、
20 酢酸コバルト、蟻酸コバルト、水酸化コバルト、炭酸コバルト、四酸化三コバルトから選ばれた少なくとも一種のコバルト化合物(D)、水酸化リチウム、酢酸リチウム、クエン酸リチウム、炭酸リチウムから選ばれた少なくとも一種のリチウム化合物(E)とをリチウム/(ニッケル+マンガ+アルミニウム+コバルト)のモ

ル比が1.00～1.02の範囲に混合し、酸素雰囲気下に300℃～600℃の温度範囲であらかじめ加熱処理した後、冷却し、粉碎する。これを酸素雰囲気下に700℃～800℃の温度範囲で10～20時間加熱処理した後、続けて酸素雰囲気下に850℃～900℃の温度範囲で15～25時間加熱処理することを特徴とする変性ニッケル酸リチウムの製造方法である。前記(1)の製造方法を製造方法I、前記(2)の製造方法を製造方法IIとする。同じ組成の変性ニッケル酸リチウムを得るのには、製造方法Iの方が、粉碎しやすく、総反応時間が短くて済み従って酸素雰囲気下に保持するための酸素使用量が少なく済み、経済的に有利である。

【0007】従来のニッケル酸リチウムでは、対リチウム金属極に対して4.20V以上の電圧で、充電を繰り返すと、放電容量が著しく低下し、サイクル寿命が、短くなったり、炭素質材料を負極に用いたりリチウムイオン二次電池として電解液の分解によるガス発生を伴い、電池内部圧力が上昇し、圧力開放の為の安全弁、ラプチャーディスクが、開裂してしまうので、厳重な充電電圧監視制御機構を組み込む高価な電子回路が必要であり、電池の軽量、小型化を図れる正極活物質と期待されながら、電源としてのコストが高くなることが、欠点である。本発明により、対リチウム金属極に対して4.30Vの電圧で充電を繰り返しても、安定した放電容量を維持し、かつ従来のリチウム酸コバルトで安定した放電容量を得られなかった4.30V充電でも、高容量を発現できる。ニッケル原子が35モル%を超える上記異金属により置換されると放電容量が、対リチウム負極にして正極活物質の放電容量の測定においてリチウム電位0Vに対して4.30Vで放電容量が、従来のリチウム酸コバルトの4.20Vで充電した場合の放電容量程度となり、目的とする高放電容量を得ることが出来ない。またマンガをニッケル原子の15モル%未満置換では、4.3Vでの充電時の熱安定性が不十分であり、22.5モル%を超える置換では、高い望ましい放電容量が得られ難くなる。アルミニウムをニッケル原子の5モル%を超えて置換しても、放電容量が低下するのみである。市販のニッケル化合物には、上記の異金属は、ニッケル1に対して0.000020以下しか含まれず、前記金属の有機酸金属塩あるいは、水酸化物、酸化物、炭酸塩、硝酸塩を添加するか、回収ニッケルに混入してくる上記金属をニッケル化合物においてニッケルに対して上記上限濃度範囲にとどまるように制御することにより製造される。また本発明の製造方法においては、酢酸マンガ、
40 酢酸マンガ、クエン酸マンガ、蟻酸マンガから選ばれた少なくとも一種の有機酸マンガ塩を用いて好ましくは、ニッケルを除く他の金属種も溶融ないし熱分解しやすい有機酸塩あるいは、3μm～サブミクロンの当該金属水酸化物を用いてニッケル系複合酸化物中に各構成金属種ができるだけ均一に分散するようにあら

はじめ生成させる。本発明の特徴を損ねない範囲で有機酸塩に当該金属種の別の化合物を一部置換し、併用することが出来る。

【0008】本発明には、酸素雰囲気が必要である。本発明の前記(1)の製造方法すなわち製造方法Ⅰ製造方法ⅠⅠにおいて、例えば、酸素ポンベより純酸素ガスを供給し、300℃～600℃の温度範囲であらかじめ酸素の消費がなくなるまで3時間～8時間加熱処理した後、粉碎し、これに、水酸化リチウム、酢酸リチウム、クエン酸リチウム、炭酸リチウムから選ばれた少なくとも一種のリチウム化合物とをリチウム／(ニッケル+マンガ+アルミニウム+コバルト)のモル比が1.00～1.02の範囲に混合し、酸素雰囲気下に450℃～650℃の温度範囲であらかじめ3時間～6時間加熱処理し、酸素の消費がなくなるのを確認後に、冷却し、粉碎する。これを更に酸素雰囲気下に700℃～800℃の温度範囲で5～10時間加熱処理した後、続けて酸素雰囲気下に850℃～900℃の温度範囲で10～20時間加熱処理することを特徴とする。また本発明の前記(2)の製造方法、すなわち製造方法ⅠⅠにおいて、例えば、酸素ポンベより純酸素ガスを供給し、300℃～600℃の温度範囲であらかじめあらかじめ酸素の消費がなくなるまで3時間～8時間加熱処理した後、冷却し、粉碎する。これを酸素雰囲気下に700℃～800℃の温度範囲で10～20時間加熱処理した後、続けて酸素雰囲気下に850℃～900℃の温度範囲で15～25時間加熱処理することを特徴とする。

【0009】本発明の変性ニッケル酸リチウムを使用した正極は、変性ニッケル酸リチウム8～9重量%とグラファイト粉、アセチレンブラック等の導電助剤3～6重量%とポリフッ化ビニリデン(PVDF)、プロピレンとフッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンの三元共重合体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンの三元共重合体、エチレンとプロピレンとエチリデンノルブネンの三元共重合体(E P D M)、カルボキシ変性スチレンーブタジエン共重合体、カルボキシ変性水添スチレンーブタジエン共重合体、カルボキシメチルセルロース、変性カルボキシ変性ポリアクリル酸エステル、カルボキシ変性ポリメタクリル酸エステル、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン(P T F E)等のバインダー1～6重量%からなる有機溶媒分散液ないし水分散液を脱脂されたアルミニウム箔(厚さ10～20μm)あるいはレーザー、パンチ、電蝕、酸処理により開孔されたアルミニウムに、塗布・乾燥する、必要あればプレス(圧化)して高密度にしたものである。

【0010】本発明の正極に対する負極は、リチウム金属箔、リチウム合金箔及び活物質として、球形、繊維状の人造グラファイト、粒状、多角形の天然グラファイト、球形、粒状、多角形の人造グラファイトに芳香族炭

化水素をCVD法で被覆するかピッチ・フェノール樹脂等を表面に被覆・炭化して得られる多重構造選炭素材、コークスから選ばれた単独または、それらの混合物からなり、メジアン粒子径5～30μmであり電池の安全性と高容量化を図る上で好ましいメジアン粒子径13～30μmの範囲にある前記炭素材材料88～98重量%をポリフッ化ビニリデン(PVDF)、プロピレンとフッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンの三元共重合体、エチレンとプロピレンとエチリデンノルブネンの三元共重合体(E P D M)、カルボキシ変性スチレンーブタジエン共重合体、カルボキシ変性水添スチレンーブタジエン共重合体、カルボキシメチルセルロース、変性カルボキシ変性ポリアクリル酸エステル、カルボキシ変性ポリメタクリル酸エステル等のバインダー2～12重量%を含む有機溶媒分散液ないし水分散液を調製し、脱脂された圧延銅箔、電解銅箔(7～16μm)あるいは、レーザー、パンチ、電蝕、酸処理、銅微粉末焼結圧延により開孔された銅に、塗布・乾燥する、必要あればプレス(圧化)して高密度にしたものである。また電池の安全性を損ねない限り、錫、珪素、ホウ素等を上記炭素質材料に含有させることも出来る。

【0011】本発明に使用される電解液には、非プロトン性の有機溶媒として、例えば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチリデンカーボナネート等のカーボネート類、γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン等のラクトン類、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、1,2-ジメトキシメタン、1,2-ジエトキシメタン、1,2-ジエトキシエタン、ジグライム等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類及び硫黄又は/及び窒素を含む複素環化合物等のいずれか1種又は2種以上を混合した物を用いることが出来る。電解質としては、LiPF₆、LiBF₄、(CF₃SO₂)₂NLi、(CF₃SO₂)₂CLi等のリチウム塩のいずれか1種又は、2種以上混合した物が使用できる。

【0012】本発明に使用されるセパレーターには、ポリエチレン微孔膜、ポリプロピレン微孔膜、ポリフッ化ビニリデン微孔膜、部分架橋ポリアクリロニトリル、架橋ポリアクリル酸エステル、極細セルロース繊維抄紙に支持されたプロピレンーフッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン三元共重合体の微孔膜等が使用できる。

【0013】本発明の変性ニッケル酸リチウムを使用した正極と上記負極を上記セパレーターを介して対峙し、スパイラル状に巻回し、円筒缶に入れて前記電解液を注入し、封口する。或いは楕円形もしくは長円形に巻回し、或いは前記正極と上記負極を上記セパレータを積層し、角型缶、もしくは、長円缶に入れて前記電解液を注入し、封口する。更には、前記の楕円形巻回物、長円形

巻回物、積層物を、内層がポリエチレンないしポリプロピレン膜、中間層がアルミニウム箔、表層がナイロンないしポリエステル膜からなるラミネートフィルムに入れて前記電解液を注入し、封口することも出来る。巻回数或いは積層数を変えることにより、薄型シート電池形状とすることも可能である。好ましい繰り返し充放電の可能な使用電圧範囲は、4.30V～3.50Vの範囲であるが、セルあたり4.20Vないし4.10Vまでの電圧で制御される従来の充電器により充電することも可能である。

【0014】〔実施例〕以下実施例、比較例により本発明を詳しく説明するが、本発明の範囲は、これに限定されるものではない。

【0015】なお、放電容量の測定は、炭酸ガスで表面処理されたリチウム金属箔を負極として用い、電解液は、1MLiPF₆のエチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)とジメチルカーボネート(DMC)との容積比1:2:2の電解液を用いて、減圧下200℃で3時間乾燥した東洋濾紙製グラスフィルターGA100ユーセルにて充放電評価をする。変性ニッケル酸リチウムないしコバルト酸リチウムの粉末(90.5部)と電導助剤としてのグラファイト粉末(KS-6、3.0部、日本黒鉛LB300H、2.5部)を混合した後、呉羽製PVDF1300(4.0部)をバインダーとしてPVDFに対して1000ppmの無水マレイン酸を加えたN-メチルピロリドン(NMP)溶液(固形分65～68%)をつくり、15μmの三菱アルミニウム社製の両面光沢なしアルミニウム箔の片面に塗布し、150℃で1分以内に乾燥、更に2～3分間、同温度の熱風を吹き付ける。冷却後、所定の大きさの電極として切断した後、更に柴田社製グラスチューブオープンGTO350に入れて130℃で3時間、0.1mmHgの真空中に乾燥し、乾燥アルゴンガス気流中でスクリュウセル中に正極として組み込まれる。電解液を添加後約30分後から4.30Vまで0.2mA/cm²の定電流密度で充電し、4.30Vに到達後更に4.30Vの定電圧に3時間に保持し、電流密度のほとんど0mA/cm²なるのを確認後、15分間の休止状態を経て0.4mA/cm²の定電流密度で放電し、3.70Vに到達後、更に3.70Vで3時間に保持する。その間に流れた電気量をスクリュウセル内の正極活物質重量で割り算し、mAh/gを単位として放電容量(A)とする。更に15分間の休止状態を経て0.4mA/cm²の定電流密度で4.30Vまで充電し、4.30Vに到達後更に4.30Vの定電圧に3時間に保持し、電流密度のほとんど0mA/cm²になるのを確認後、15分間の休止状態を経て0.4mA/cm²の定電流密度で放電し、3.70Vに到達後、更に3.70Vで3時間に保持する。その間に流れた電気量をスクリュウセル内の正極活物質重量で割り算し、mA

h/gを単位として放電容量(B)とする。この充電と放電を繰り返す。活物質としての寿命の目安としての容量保持率は、前記放電容量に対して第10回目の放電容量(B)の百分率である。同様に4.20Vの充放電とは、4.30Vを4.20Vに設定する以外は、全く同じ条件で測定する。変性ニッケル酸リチウムの組成分析は、リチウム含有率については、原子吸光法で、他の元素の含有率については、原子発光法(ICP法、Inductively-coupled plasma法)に基づいて測定する。モル比として求めて、それぞれの元素の価数を、リチウムを+1、ニッケル、アルミニウム、コバルト、マンガンを+3となっていると仮定し、酸素を-2として電子的に中和される(0になる)酸素含有量として求める。次に組成式中の酸素をO₂となるように表示する。

【0016】〔実施例1〕酸化ニッケル(インコ社製)170.84gと酢酸コバルト4水塩(大崎工業社製)37.74g、酢酸マンガン4水塩(富山薬品工業社製)110.29g、水酸化アルミニウム(住友化学製)11.70gを混合した後、この混合物を室温から300℃まで空気を流入しながら加熱する。燃烧発熱を380℃までに抑えて温度が320℃に降下した時点で酸素ポンベより酸素を供給開始し、500℃で3時間保持する。酸素流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉碎し、75μm網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品に酢酸リチウム2水塩(稀産金属社製)15.78g、水酸化リチウム1水塩微粉(東洋ケミカルズ社製)120.33gを加えて混合する。この混合物に酸素を供給開始し、1時間あたり150℃の昇温速度で室温から550℃まで加熱し、3時間保持する。酸素流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉碎し、75μm網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品に酸素を供給開始し、1時間あたり150℃の昇温速度で室温から760℃まで加熱し、10時間保持し、続けて880℃に昇温し、880℃で15時間保持する。酸素流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉碎し、75μm網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品のICP法で求めた組成は、
 40 Li1.008Mn0.15Al0.05Co0.05Ni0.75O₂である。放電容量及び容量保持率の測定結果を表1に示す。

【0017】〔実施例2〕水酸化ニッケル(ユーメックス製)567.99gと酢酸コバルト4水塩(大崎工業社製)100.64g、酢酸マンガン4水塩(富山薬品工業社製)294.11g、水酸化アルミニウム(住友化学製)31.20gを混合した後、この混合物を室温から300℃まで空気を流入しながら加熱する。燃烧発熱を380℃までに抑えて温度が320℃に降下した時点で酸素ポンベより酸素を供給開始し、500℃で3時

間保持する。酸素流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉碎し、75 μ m網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品に酢酸リチウム2水塩（稀産金属社製）41.64g、水酸化リチウム1水塩微粉（東洋ケミカルズ社製）324.39gを加えて混合する。この混合物に酸素を供給開始し、1時間あたり150℃の昇温速度で室温から550℃まで加熱し、3時間保持する。酸素流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉碎し、75 μ m網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品に酸素を供給開始し、1時間あたり150℃の昇温速度で室温から760℃まで加熱し、10時間保持し、続けて880℃に昇温し、880℃で15時間保持する。酸素流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉碎し、75 μ m網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品のICP法で求めた組成は、 $Li_{1.012}Mn_{0.15}Al_{0.05}Co_{0.05}Ni_{0.75}O_2$ である。放電容量及び容量保持率の測定結果を表1に示す。

【0018】〔実施例3〕酸化ニッケル（インコ社製）28.5840gと酢酸コバルト4水塩（大崎工業社製）3.1449g、酢酸マンガン4水塩（富山薬品工業社製）21.4454g、水酸化アルミニウム（住友化学製）1.9500gを混合した後、この混合物を室温から300℃まで空気を流入しながら加熱する。燃焼発熱を380℃までに抑えて温度が320℃に降下した時点で酸素ポンベより酸素を供給開始し、500℃で3時間保持する。酸素流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉碎し、75 μ m網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品に水酸化リチウム1水塩微粉（東洋ケミカルズ社製）21.0998gを加えて混合する。この混合物に酸素を供給開始し、1時間あたり150℃の昇温速度で室温から550℃まで加熱し、3時間保持する。酸素流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉碎し、75 μ m網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品に酸素を供給開始し、1時間あたり150℃の昇温速度で室温から760℃まで加熱し、10時間保持し、続けて880℃に昇温し、880℃で15時間保持する。酸素流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉碎し、75 μ m網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品のICP法で求めた組成は、 $Li_{1.008}Mn_{0.175}Al_{0.05}Co_{0.025}Ni_{0.75}O_2$ である。放電容量及び容量保持率の測定結果を表1に示す。

【0019】〔実施例4〕酸化ニッケル（インコ社製）26.6782gと酢酸コバルト4水塩（大崎工業社製）3.1449g、酢酸マンガン4水塩（富山薬品工業社製）27.5726g、水酸化アルミニウム（住友

化学製）1.9500gを混合した後、この混合物を室温から300℃まで空気を流入しながら加熱する。燃焼発熱を380℃までに抑えて温度が320℃に降下した時点で酸素ポンベより酸素を供給開始し、500℃で3時間保持する。酸素流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉碎し、75 μ m網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品に水酸化リチウム1水塩微粉（東洋ケミカルズ社製）21.0998gを加えて混合する。この混合物に酸素を供給開始し、1時間あたり150℃の昇温速度で室温から550℃まで加熱し、3時間保持する。酸素流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉碎し、75 μ m網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品に酸素を供給開始し、1時間あたり150℃の昇温速度で室温から760℃まで加熱し、10時間保持し、続けて880℃に昇温し、880℃で15時間保持する。酸素流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉碎し、75 μ m網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品のICP法で求めた組成は、 $Li_{1.008}Mn_{0.225}Al_{0.05}Co_{0.025}Ni_{0.70}O_2$ である。放電容量及び容量保持率の測定結果を表1に示す。

【0020】〔実施例5〕水酸化ニッケル（ユーメックス製）35.4992gと酢酸コバルト4水塩（大崎工業社製）3.1449g、酢酸マンガン4水塩（富山薬品工業社製）21.4454g、水酸化アルミニウム（住友化学製）1.9500gを混合した後、この混合物を室温から300℃まで空気を流入しながら加熱する。燃焼発熱を380℃までに抑えて温度が320℃に降下した時点で酸素ポンベより酸素を供給開始し、500℃で3時間保持する。酸素流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉碎し、75 μ m網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品に水酸化リチウム1水塩微粉（東洋ケミカルズ社製）21.0998gを加えて混合する。この混合物に酸素を供給開始し、1時間あたり150℃の昇温速度で室温から550℃まで加熱し、3時間保持する。酸素流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉碎し、75 μ m網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品に酸素を供給開始し、1時間あたり150℃の昇温速度で室温から760℃まで加熱し、10時間保持し、続けて880℃に昇温し、880℃で15時間保持する。酸素流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉碎し、75 μ m網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品のICP法で求めた組成は、 $Li_{1.008}Mn_{0.175}Al_{0.05}Co_{0.025}Ni_{0.75}O_2$ である。放電容量及び容量保持率の測定結果を表1に示す。

【0021】〔実施例6〕酸化ニッケル（インコ社製）

170.84gと酢酸コバルト4水塩（大崎工業社製）37.74g、酢酸マンガン4水塩（富山薬品工業社製）110.29g、水酸化アルミニウム（住友化学製）11.70gと酢酸リチウム2水塩（稀産金属社製）15.78g、水酸化リチウム1水塩微粉（東洋ケミカルズ社製）120.33gを混合した後、この混合物を室温から300℃まで酸素を流入しながら加熱する。燃烧発熱を抑えながら500℃に到達させる。500℃で5時間保持する。酸素流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉砕し、75μm網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品に酸素を供給開始し、1時間あたり100℃の昇温速度で室温から550℃まで加熱し、3時間保持する。続けて100℃の昇温速度で760℃まで加熱し、10時間保持し、続けて890℃に昇温し、890℃で15時間保持する。酸素流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉砕し、75μm網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品のICP法で求めた組成は、 $Li_{1.008}Mn_{0.15}Al_{0.05}Co_{0.05}Ni_{0.75}O_2$ である。放電容量及び容量保持率の測定結果を表1に示す。

【0022】〔実施例7〕水酸化ニッケル（ユーメックス製）567.99gと酢酸コバルト4水塩（大崎工業社製）100.64g、酢酸マンガン4水塩（富山薬品工業社製）294.11g、水酸化アルミニウム（住友化学製）31.20gと酢酸リチウム2水塩（稀産金属社製）41.64g、水酸化リチウム1水塩微粉（東洋ケミカルズ社製）324.39gを混合した後、この混合物を室温から300℃まで空気を流入しながら加熱する。燃烧発熱を420℃までに抑えて温度が350℃に降下した時点で酸素ポンベより酸素を供給開始し、500℃で5時間保持する。酸素流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉砕し、75μm網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品に酸素を供給開始し、1時間あたり100℃の昇温速度で室温から550℃まで加熱し、5時間保持する。酸素流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉砕し、75μm網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品に酸素を供給開始し、1時間あたり100℃の昇温速度で室温から760℃まで加熱し、10時間保持し、続けて880℃に昇温し、880℃で20時間保持する。酸素流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉砕し、75μm網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品のICP法で求めた組成は、 $Li_{1.012}Mn_{0.15}Al_{0.05}Co_{0.05}Ni_{0.75}O_2$ である。放電容量最及び容量保持率の測定結果を表1に示す。

【0023】〔比較例1〕酸化ニッケル（インコ社製）170.84gと酢酸コバルト4水塩（大崎工業社製）

37.74g、酢酸マンガン4水塩（富山薬品工業社製）110.29g、水酸化アルミニウム（住友化学製）11.70gを混合した後、この混合物を室温から300℃まで空気を流入しながら加熱する。燃烧発熱を380℃までに抑えて温度が320℃に降下した時点で酸素ポンベより酸素を供給開始し、500℃で3時間保持する。酸素流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉砕し、75μm網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品に酢酸リチウム2水塩（稀産金属社製）15.78g、水酸化リチウム1水塩微粉（東洋ケミカルズ社製）120.33gを加えて混合する。この混合物に酸素を供給開始し、1時間あたり150℃の昇温速度で室温から550℃まで加熱し、3時間保持する。続けて1時間あたり150℃の昇温速度で760℃まで加熱し、5時間保持し、続けて880℃に昇温し、880℃で5時間保持する。酸素流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉砕し、75μm網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品のICP法で求めた組成は、 $Li_{1.009}Mn_{0.15}Al_{0.05}Co_{0.05}Ni_{0.75}O_2$ である。放電容量及び容量保持率の測定結果を表1に示す。

【0024】〔比較例2〕酸化ニッケル（インコ社製）170.84gと酢酸コバルト4水塩（大崎工業社製）37.74g、酢酸マンガン4水塩（富山薬品工業社製）110.29g、水酸化アルミニウム（住友化学製）11.70gと酢酸リチウム2水塩（稀産金属社製）15.78g、水酸化リチウム1水塩微粉（東洋ケミカルズ社製）120.33gを混合した後、この混合物を室温から300℃まで空気を流入しながら加熱する。燃烧発熱を抑えながら500℃に到達させる。500℃で5時間保持する。空気流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉砕し、75μm網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品に空気を供給開始し、1時間あたり100℃の昇温速度で室温から550℃まで加熱し、3時間保持する。続けて100℃の昇温速度で760℃まで加熱し、10時間保持し、続けて890℃に昇温し、890℃で15時間保持する。空気流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉砕し、75μm網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品のICP法で求めた組成は、 $Li_{1.009}Mn_{0.15}Al_{0.05}Co_{0.05}Ni_{0.75}O_2$ である。放電容量及び容量保持率の測定結果を表1に示す。

【0025】〔比較例3〕水酸化ニッケル（ユーメックス製）567.99gと酢酸コバルト4水塩（大崎工業社製）100.64g、酢酸マンガン4水塩（富山薬品工業社製）294.11g、水酸化アルミニウム（住友化学製）31.20gと酢酸リチウム2水塩（稀産金属社製）41.64g、水酸化リチウム1水塩微粉（東洋

13

ケミカルズ社製) 324.39gをを混合した後、この混合物を室温から300℃まで酸素を流入しながら加熱する。560℃までに燃焼発熱する。600℃で5時間保持する。続けて酸素流入のまま1時間あたり100℃の昇温速度で室温から760℃まで加熱し、5時間保持し、続けて880℃に昇温し、880℃で5時間保持する。酸素流入のまま冷却する。この焼成品を乳鉢で粉砕*

14

*し、75μm網目のフルイにかけてほぼ100%のフルイ通過品を得る。このフルイ通過品のICP法で求めた組成は、 $Li_{1.014}Mn_{0.15}Al_{0.05}Co_{0.05}Ni_{0.75}O_2$ である。放電容量及び容量保持率の測定結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

	組成式	出発物質 製造 雰囲気		放電容量/容量保持率 mAh/g/%
		方法	温度、時間	
実施例1	$Li_{1.009}Mn_{0.15}Al_{0.05}Co_{0.05}Ni_{0.75}O_2$	酸化物 I	酸素 760℃、10/880℃、15	190/99
実施例2	$Li_{1.012}Mn_{0.15}Al_{0.05}Co_{0.05}Ni_{0.75}O_2$	水酸化物 I	酸素 760℃、10/880℃、15	188/99
実施例3	$Li_{1.009}Mn_{0.175}Al_{0.05}Co_{0.035}Ni_{0.75}O_2$	酸化物 I	酸素 760℃、10/880℃、15	172/99
実施例4	$Li_{1.009}Mn_{0.235}Al_{0.05}Co_{0.035}Ni_{0.75}O_2$	酸化物 I	酸素 760℃、10/880℃、15	170/99
実施例5	$Li_{1.009}Mn_{0.175}Al_{0.05}Co_{0.035}Ni_{0.75}O_2$	水酸化物 I	酸素 760℃、10/880℃、15	169/99
実施例6	$Li_{1.009}Mn_{0.15}Al_{0.05}Co_{0.05}Ni_{0.75}O_2$	酸化物 II	酸素 760℃、10/880℃、15	186/98
実施例7	$Li_{1.012}Mn_{0.15}Al_{0.05}Co_{0.05}Ni_{0.75}O_2$	水酸化物 II	酸素 760℃、10/880℃、20	184/98
比較例1	$Li_{1.009}Mn_{0.15}Al_{0.05}Co_{0.05}Ni_{0.75}O_2$	酸化物 I	酸素 760℃、5/880℃、5	90/-
比較例2	$Li_{1.009}Mn_{0.15}Al_{0.05}Co_{0.05}Ni_{0.75}O_2$	酸化物 I	空気 760℃、10/890℃、15	60/-
比較例3	$Li_{1.014}Mn_{0.15}Al_{0.05}Co_{0.05}Ni_{0.75}O_2$	水酸化物 II	酸素 760℃、5/880℃、5	26/-

【0027】〔発明の効果〕本発明による特定組成の変性ニッケル酸リチウム及び有機酸マンガンをを用いて酸素雰囲気下で特定の温度及び反応時間でニッケルを15モル%以上22.5%置換する変性ニッケル酸リチウムの製造方法により、4.3V充電変性ニッケル酸リチ

ウムとなり、かつ高い放電容量を得ることが可能となる。耐過充電性の改良による安全性向上、高容量化、長寿命化を図れる新規な変性ニッケル酸リチウムを提供することとその製造方法を確立できる。